

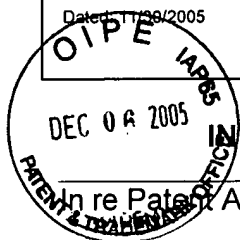
I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below.

Dated: 11/29/2005

Signature: 

(Beanna M. Rivemider)

Docket No.: 51890
(PATENT)



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of: Arao et al.

Application No.: 10/768,940

Confirmation No.:

Filed: January 30, 2004

Art Unit: 1752

For: **NEGATIVE-TYPE PHOTOSENSITIVE
RESIN COMPOSITION CONTAINING
EPOXY COMPOUND**

Examiner: Amanda C. Walke

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2003-022666	01/30/2003

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: November 30, 2005
Customer No.: 21874

Respectfully submitted,

By 

Jonathan D. Baskin

Registration No.: 39,499

EDWARDS & ANGELL, LLP

P.O. Box 55874

Boston, Massachusetts 02205

(508) 787-4766

Attorneys/Agents For Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 2 6 6 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 2 6 6 6]

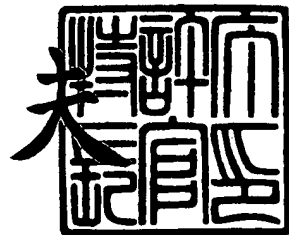
出 願 人 シ ッ プ レ ー カ ン パ ニ ー エ ル エ ル シ ー
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 4 7 5 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 RP-2-1482

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原 3 0 0 シプレ
イ・ファーイースト株式会社笹神工場内

【氏名】 荒尾 圭

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原 3 0 0 シプレ
イ・ファーイースト株式会社笹神工場内

【氏名】 野村 真

【特許出願人】

【識別番号】 596156668

【氏名又は名称】 シップレーカンパニー エル エル シー

【代理人】

【識別番号】 100073139

【弁理士】

【氏名又は名称】 千田 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100101281

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻永 和徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100112586

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 幸治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011796

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010049

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ含有物質を含むネガ型感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ含有物質およびポリパラビニルフェノールを含む、ネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 フェノールービフェニレン樹脂をさらに含む、請求項 1 記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリパラビニルフェノールとフェノールービフェニレン樹脂の合計重量を基準として、フェノールービフェニレン樹脂の含有率が 5 重量%～45 重量%である請求項 2 記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のネガ型感光性樹脂組成物を基体に塗布し、該基体上の該ネガ型感光性樹脂組成物の層を露光し、現像し、レジストパターンを得ることを含む、レジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ含有物質を含むネガ型感光性樹脂組成物、および該ネガ型感光性樹脂組成物を用いたレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、IC、LSI 等の半導体素子の封止材料の分野においては、封止材料としての信頼性という観点から、エポキシ樹脂とフェノール樹脂とを含むエポキシ樹脂組成物が一般的に使用されている。

また、近年、WL-CSP（ウエハーレベラーチップサイズパッケージング）製造において、より良い物性を得るため、従来のフェノール樹脂をはじめとするレジストに、エポキシ化合物を加えた感光性樹脂の使用が提案されている。

【0003】

しかし、このタイプの感光性樹脂は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下、TMAH と称する）水溶液をはじめとする、従来一般的に使用される現

像液に対して溶解性が低く、現像が困難であるという問題がある。このため、エポキシ樹脂組成物が有する耐熱衝撃性をはじめとする、感光性樹脂として望ましい物理的・化学的特性を維持しつつ、上述のような不都合を生じない感光性樹脂組成物が求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、エポキシ含有物質を含む感光性樹脂組成物について、種々のアルカリ水溶液で現像可能なものを検討したところ、ポリパラビニルフェノールとエポキシ含有物質とを含む感光性樹脂組成物がTMAH水溶液をはじめとするアルカリ水溶液で現像可能であること、また、本発明者らは、前記組成物がフェノールービフェニレン樹脂をさらに含む場合に現像性能がさらに向上することを見出し、これに基づいて本願発明を完成するに至った。

【0005】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、エポキシ含有物質を含むネガ型感光性樹脂組成物において、ベースレジンとしてポリパラビニルフェノールを使用することにより、TMAH水溶液をはじめとする特定のアルカリ水溶液で現像可能なネガ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、前記ポリパラビニルフェノールとエポキシ含有物質とを含むネガ型感光性樹脂組成物において、さらにフェノールービフェニレン樹脂を使用することにより、従来フォトレジストの現像において使用される程度の条件下で、TMAH水溶液で現像することが可能な、ネガ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エポキシ含有物質およびポリパラビニルフェノールを含むネガ型感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、エポキシ含有物質、ポリパラビニルフェノールおよびフェノールービフェニレン樹脂を含むネガ型感光性樹脂組成物に関する。

さらに、本発明は、前記ネガ型感光性樹脂組成物を基体に塗布し、該基体上の

該ネガ型感光性樹脂組成物の層を露光し、現像し、レジストパターンを得ることを含む、レジストパターンの形成方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物はエポキシ含有物質を含む。エポキシ含有物質は、開環によって重合できるオキシラン環を1つ以上有する任意の有機化合物である。この物質は広い意味でエポキシドと呼ばれ、モノマーエポキシ化合物並びに、脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式であってよいオリゴマー及びポリマーエポキシドを含む。この種の好ましい物質は通常、平均して分子当たり2個以上の重合可能エポキシ基を有する。ポリマーエポキシドとしては、末端エポキシ基を有する線状ポリマー（例えばポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル）、骨格オキシラン単位を有するポリマー（例えばポリブタジエンポリエポキシド）、及び側基としてのエポキシ基を有するポリマー（例えばグリシジルメタクリレートポリマーもしくはコポリマー）が挙げられる。エポキシドは純粋な化合物であってもよいが、通常は分子当たり1個、2個又はそれ以上のエポキシ基を含む混合物である。

【0008】

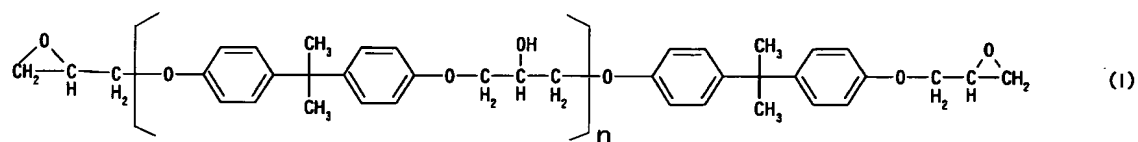
有用なエポキシ含有物質は、低分子量モノマー物質及びオリゴマーから比較的高い分子量のポリマーに至るまで様々であり、主鎖及び置換基の種類も極めて多様である。例えば、主鎖は任意のタイプであり得、置換基は室温でオキシラン環と反応する置換基を有していない任意の基であり得る。適当な置換基の具体例としては、ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基、ホスフェート基等が挙げられる。

【0009】

本発明において有用な別のエポキシ含有物質はグリシジルエーテルである。その具体例としては、多価フェノールを過剰量のクロロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンと反応させることによって得られる多価フェノールエーテル（例えば2,2-ビス-（2,3-エポキシプロポキシフェノール）プロパンのジグリシジルエーテル）が挙げられる。特に、本発明において好ましいエポキシ含有物

質は、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとを反応させることにより得られるビスフェノールA型エポキシ含有物質であり、より好ましくは、式(I)

【化1】



(式中 $n = 0 \sim 2$ であり、好ましくは、 $n = 0 \sim 1$ であり、より好ましくは、 $n = 0$ である) を有するものである。

【0010】

また、この種のエポキシドの別の具体例は米国特許第3,018,262号に記載されている。本発明において使用できる市販のエポキシ含有物質も多数ある。特に、容易に入手できるエポキシドとしては、エピクロロヒドリン、グリシドール、グリシジルメタクリレート、p-tert-ブチルフェノールのグリシジルエーテル(例えばCelanese社の商品名“Epi-Res”5014の製品)；Bisphenol Aのジグリシジルエーテル(例えばShell Chemical Co.の商品名“Epon 828”、“Epon 1004”及び“Epon 1010”の製品；並びにDow Chemical Co.の“DER-331”、“DER-332”及び“DER-334”)、ビニルシクロヘキセンジオキシド(例えばUnion Carbide Corp.の“ERL-4206”)、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート(例えばUnion Carbide Corp.の“ERL-4201”)、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート(例えばUnion Carbide Corp.の“ERL-4289”)、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル(例えばUnion Carbide Corp.の“ERL-0400”)、ポリプロピレングリコールで改質した脂肪族エポキシ(例えばUnion Carbide Corp.の“ERL-4050”及び“E

RL-4269”）、ジペンテンジオキシド（例えばUnion Carbide Corp. の“ERL-4269”）、難燃性エポキシ樹脂（例えばDow Chemical Co. の臭素化ビスフェニル型エポキシ樹脂“DER-580”）、フェノールホルムアルデヒドノボラックの1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル（例えばDow Chemical Co. の“DEN-431”及び“DEN-438”）並びにレゾルシノールジグリシジルエーテル（例えばKoppers Company, Inc. の“Kopoxite”）が挙げられる。

【0011】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ポリパラビニルフェノールを含む。本発明におけるポリパラビニルフェノールは、パラビニルフェノールを重合単位として含有するポリマーであって、該ポリマー中にエポキシ基を含有しないポリマーであれば特に限定されるものではないが、好ましくは、該ポリマーを構成する重合単位の50重量%以上がパラビニルフェノールであり、より好ましくは、75重量%以上がパラビニルフェノールであり、さらにより好ましくは、90重量%以上がパラビニルフェノールであるポリパラビニルフェノールであり、最も好ましくは、重合単位の全てがパラビニルフェノールである、パラビニルフェノールホモポリマーである。

本発明においては、ポリパラビニルフェノールの重量平均分子量は、好ましくは、2000～40000であり、より好ましくは、5000～35000である。

【0012】

ポリパラビニルフェノールを構成し得る、パラビニルフェノール以外の重合単位としては、本発明の目的に反しない限りは、パラビニルフェノールと共重合可能な任意の化合物が可能であり、例えばメチルアクリレート、メチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ブチルメタアクリレート、オクチルアクリレート、2-エトキシエチルメタアクリレート、t-ブチルアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジア

クリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジメタアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、2, 2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル-2-2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、ブチレングリコールジメタアクリレート、1, 3-プロパンジオールジメタアクリレート、ブチレングリコールジメタアクリレート、1, 3-プロパンジオールジメタアクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタアクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、1-フェニルエチレン-1, 2-ジメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタアクリレートおよび1, 4-ベンゼンジオールジメタアクリレートのようなアクリル酸のエステル；スチレン並びに、例えば、2-メチルスチレンおよびビニルトルエンのような置換スチレン；例えば、ビニルアクリレートおよびビニルメタアクリレートのようなビニルエステル等のモノマー；o-ビニルフェノール、m-ビニルフェノールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0013】

ポリパラビニルフェノールは、任意の公知の方法によって製造することができる。また、マルカリンカーM S 4 P（丸善石油株式会社製）など、市販の製品を使用することも可能である。

【0014】

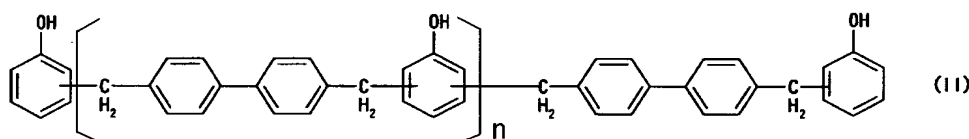
好ましくは、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、任意に、フェノールービフェニレン樹脂を含む。本発明においてフェノールービフェニレン樹脂とは、フェノールおよびビフェニレンの繰り返し単位を有するポリマーであり、フェノール

とビフェニレンは任意の順で結合していても良く、また、フェノールおよびビフェニレン以外の、メチレン、エチレンをはじめとするアルキレン構造等を有していても良い。また、フェノールービフェニレン樹脂を構成する、ビフェニレン、フェノールは、本発明の目的に反しない限りは、アルキル基、アルコキシ基など任意の置換基で置換されていても良い。また、フェノールービフェニレン樹脂はエポキシ基を有しない。フェノールービフェニレン樹脂としては、任意の公知の方法によって製造したものを使用可能であり、また、明和化成株式会社製 フェノール樹脂MEH-7851等をはじめとする市販品を購入して使用することも可能である。

【0015】

好ましくは、フェノールービフェニレン樹脂は、式 (II)

【化2】



(式中、 $n = 0 \sim 4$ 、好ましくは、 $n = 0 \sim 3$ 、より好ましくは、 $n = 0 \sim 1$ である。)

の構造を有するものである。

【0016】

本発明においては、フェノールービフェニレン樹脂の数平均分子量は、好ましくは、350～1200であり、より好ましくは、370～1000である。

本発明のネガ型感光性樹脂において、フェノールービフェニレン樹脂が含まれる場合には、ポリパラビニルフェノールとフェノールービフェニレン樹脂の合計重量を基準として、フェノールービフェニレン樹脂の含有率が5重量%～45重量%であるのが好ましく、より好ましくは、フェノールービフェニレン樹脂の含有率は10重量%～40重量%である。

【0017】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、任意に、前記ポリパラビニルフェノールおよびフェノールービフェニレン樹脂以外であって、エポキシ基を含まない、その他の樹脂バインダーを含むことができる。

該その他の樹脂バインダーは、本発明のネガ型感光性樹脂組成物の1種類以上の成分との間で光開始架橋反応を起こす種々の物質のうち任意のものであってよい。適当な樹脂としては、1つ以上の反応部分、例えば反応性水素を有する官能基を含むものが挙げられ、例えば、当業者にノボラック樹脂として知られているフェノールアルデヒド縮合体、アルケニルフェノールのホモポリマー及びコポリマー、部分的に水素化したノボラック、並びにN-ヒドロキシフェニルマレイミドのホモポリマー及びコポリマーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物における、該その他の樹脂バインダーの含有率は、ポリパラビニルフェノール、フェノールービフェニレン樹脂およびその他の樹脂バインダーの合計重量を基準として、好ましくは50重量%以下、より好ましくは、25重量%以下である。本発明のネガ型感光性樹脂組成物が該その他の樹脂バインダーを含まないのが最も好ましい。

該その他の樹脂バインダーとしてノボラック樹脂（該ノボラック樹脂には、フェノールービフェニレン樹脂は含まれない）が含まれる場合には、本発明の組成物におけるノボラック樹脂の含有率は、エポキシ含有物質、ポリパラビニルフェノール、フェノールービフェニレン樹脂およびその他の樹脂バインダーの合計重量を基準として、10重量%未満であり、好ましくは、5重量%未満である。本発明のネガ型感光性樹脂組成物がノボラック樹脂を含まないのが最も好ましい。

【0018】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、エポキシ含有物質は、ポリパラビニルフェノール、並びに含まれる場合にはフェノールービフェニレン樹脂および／またはその他の樹脂バインダーの合計に対して、重量比（エポキシ含有物質重量：ポリパラビニルフェノール、並びに含まれる場合にはフェノールービフェニレン樹脂および／またはその他の樹脂バインダーの合計重量）で、好ましくは、0.5：1～2：1の範囲で、より好ましくは、0.7：1～1.6：1の範

囲で含まれる。

【0019】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は光酸発生剤を含む。光酸発生剤とは活性化用放射線にさらされると酸を生成することができる物質であり、任意の公知の光酸発生剤が使用可能である。光酸発生剤は、好ましくはオニウム塩であり、より好ましくは弱い求核性の陰イオンを有するオニウム塩である。前記陰イオンは二価～七価の金属又は非金属、例えばSb、Sn、Fe、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、D、Cr、Hf及びCu並びにB、P及びAsのハロゲン錯体陰イオンである。適当なオニウム塩の具体例としては、ジアリールジアゾニウム塩並びに周期表のVa族、Vb族、Ia族、Ib族及びI族のオニウム塩、例えばハロニウム塩、特に芳香族ヨードニウム及びヨードキソニウム塩、第四アンモニウム、ホスホニウム及びアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩並びにスルホキソニウム塩又はセレノニウム塩が挙げられる。オニウム塩である光酸発生剤は、任意の、公知の方法により製造することが可能であり、また市販のものを使用することも可能である。例えば、トリアリルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェートを使用することが可能である。

別の適当な光酸発生剤はヨードニウム塩である。この種の好ましい塩類は、例えば米国特許第4,683,317号に記載のようなアリールヨードソトシレート及びアリールケトンから生成したものである。

【0020】

光酸発生剤は、非イオン有機化合物であっても良い。好ましい非イオン有機酸生成物質としては、ハロゲン化非イオン化合物、例えば1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン(DDT);1,1-ビス[p-メトキシフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン(メトキシクロル(登録商標));1,2,5,6,9,10-ヘキサブROMシクロドデカン;1,10-ジブROMODEカン;1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2-ジクロロエタン;4,4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール、1,1-ビス(クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタノール(Kelthane(登録商標));ヘキサクロロジメチルスルホン;2-クロロ-6-(トリクロ

ロメチル) ピリジン; 0, 0-ジエチル-0-(3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジル) ホスホロチオエート (Dursban (登録商標)); 1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン; N(1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエチルアセトアミド, トリス[2, 3-ジブromoプロピル] イソシアヌレート; 2, 2-ビス[p-クロロフェニル]-1, 1-ジクロロエチレン; 及びこれらの異性体、類似体、同族体が挙げられる。これらの物質のうち、トリス[2, 3-ジブromoプロピル] イソシアヌレートは特に好ましいものである。適当な光酸発生剤は欧州特許出願公開第0232972号にも記載されている。

【0021】

光酸発生剤は、活性化用放射線での露光と、必要であれば露光後ベークした後で、組成物のコーティング層を現像できるようにするのに十分な量でネガ型感光性樹脂組成物に含まれる。

【0022】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、上述の成分の他に、任意に、架橋剤を含んでいても良い。架橋剤としては、本発明の目的に反しない限りは、任意の公知の架橋剤を使用することができるが、アミンベースの物質、例えばメラミンモノマー、オリゴマー又はポリマー; 種々の樹脂、例えばメラミンホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド、尿素-ホルムアルデヒド及びグリコルリル-ホルムアルデヒド樹脂; 並びにこれらを組合わせたものである架橋剤が好ましい。特に適当なアミンベースの架橋剤としては、ニュージャージー州、WayneのAmerican Cyanamid Companyが製造しているメラミン、例えばCymel (登録商標) 300、301、303、350、370、380、1116及び1130; Cymel (登録商標) 1123及び1125のようなベンゾグアナミン; グリコルウリル樹脂Cymel (登録商標) 1170、1171及び1172; 並びに尿素ベースの樹脂Beetle (登録商標) 60、65及び80が挙げられる。他にも多くの類似のアミンベース化合物が様々な製造業者から市販されている。

【0023】

前記アミンベース架橋剤のうち、好ましいのはメラミン樹脂である。特に好ましいのはメラミンホルムアルデヒド樹脂、即ちメラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物である。これらの樹脂は通常、トリアルキロールメラミン及びヘキサアルキロールメラミンのようなエーテルである。アルキル基は炭素原子を1～8個又はそれ以上含み得るが、好ましくはメチルである。反応条件及びホルムアルデヒド濃度次第で、メチルエーテルを相互に反応させてより複雑な単位を形成してもよい。

【0024】

本発明で使用されるネガ型感光性樹脂組成物は、任意に、光増感剤を含むことができる。光増感剤は、波長感光度を増加させるに十分な量で組成物に添加され得る。適当な増感剤としては、例えば、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジクロロアントラセン、9, 10-フェニルアントラセン、1-クロロアントラセン、2-メチルアントラセン、9-メチルアントラセン、2-tert-ブチルアントラセン、アントラセン、1, 2-ベンズアントラセン、1, 2, 3, 4-ジベンズアントラセン、1, 2, 5, 6-ジベンズアントラセン、1, 2, 7, 8-ジベンズアントラセン、9, 10-ジメトキシジメチルアントラセン等が挙げられる好ましい増感剤としては、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン、N-メチルフェノチアジン及びイソプロピルチオキサントンが挙げられる。

【0025】

本発明で使用されるネガ型感光性樹脂組成物は、任意にその他の添加剤、例えば染料、充填剤、湿潤剤、難燃剤、レベリング剤、シランカップリング剤等も含み得る。本発明の組成物がシリコン基体に適用される場合には、シリコン基体との親和性を向上させるとの観点から、シランカップリング剤を含むのが好ましい。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物に含まれ得るこれら添加剤の濃度は、使用される物質、組成物の用途、基体の種類などに応じて適宜設定され、特に限定されるものではない。

【0026】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、上記成分を溶解することが可能な適当な溶剤を含み得る。かかる溶剤は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物に含まれる成分を適切に溶解することができるのであれば特に限定されるものではなく、任意の、公知の溶剤を使用することが可能である。溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルのような1種類以上のグリコールエーテル；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエステル；二塩基エステル、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトンのような他の溶剤；並びにn-プロパノールのようなアルコールが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、上述の成分を溶剤に溶解することにより調製され得る。本発明のネガ型感光性樹脂組成物中の固体濃度は、基板への適用方法、使用される成分をはじめとする様々な要因を考慮して適宜設定される。一般的には、固体濃度はネガ型感光性樹脂組成物の総重量の約10～70重量%又はそれ以上にすることが可能である。より特定のには、フローコーティング組成物の場合には、固体濃度を組成物の総重量の約40～50重量%又はそれ以上にすることが可能である。

【0028】

本発明は、1態様として、前記本発明のネガ型感光性樹脂組成物を基体に塗布し、該基体上の該ネガ型感光性樹脂組成物の層を露光し、現像し、レジストパターンを得ることを含む、レジストパターンの形成方法を包含する。

かかる態様におけるネガ型感光性樹脂組成物を基体に塗布する方法としては、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を、スクリーン印刷、フローコーティング、ローラー塗、スロットコーティング、スピンコーティング、流し塗、静電吹付け、吹付け塗、漬け塗することを含む一般的な方法、またドライフィルムとして、基板上に塗布する方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。前述の

ように、感光性樹脂の組成物の粘度は、低粘度を要する方法の場合には溶剤を更に加え、あるいは高粘度を要する方法の場合には増粘剤及び充填剤を加えることにより、使用する各方法の要件を満たすように調整し得る。また、基体上に塗布されたネガ型感光性樹脂組成物の層の厚さは、必要に応じて適宜設定されるものであり、特に限定されるものではない。

【0029】

本発明の方法に使用される基体としては、該基体上にレジストパターンを形成できるものであれば、任意の材質および形状の基体を使用することができる。材質としては、樹脂、セラミック、金属等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。例えば、樹脂から成る基体としては、プリント配線板及び半導体パッケージが挙げられ、セラミックから成る基体としては、半導体用パッケージが挙げられるがこれらに限定されるものではない。金属としては、例えば、銅等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。金属からなる基体としては、銅板が挙げられるがこれらに限定されるものではない。ガラスからなる基体としてはLCD、FPD等のディスプレイ材料が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、樹脂上に導電性の金属パッドが設けられた基体のような、絶縁性材料と導電性材料を組み合わせ形成される基体であっても良い。さらに銅スパッタ膜等を付けたシリコンウエハの基体であっても良い。

【0030】

塗布後は、塗布されたネガ型感光性樹脂組成物層を乾燥して溶剤を除去し、必要により、基体上に塗布された溶剤を含むネガ型感光性樹脂組成物中から溶剤のみを加熱蒸発させるソフトベーク工程を行うことも可能である。本ソフトベーク工程における処理温度、処理時間は、適宜設定されるものである。

【0031】

露光工程においては、ネガ型感光性樹脂組成物の層に活性化用放射線が照射される。露光に使用される露光光源は特に限定されるものではないが、通常、水銀灯の436nm、405nm、365nm、254nmの光が、或いはエキシマレーザーの157nm、193nm、222nm、248nmの光が好適に使用される。露光の際の光は単色光でなくブロードであってもよい。また、位相シ

フト法による露光も適用可能である。パターン付けされた活性化用放射線がネガ型感光性樹脂組成物の層に照射されることにより、組成物層にパターンの転写が行われる。

露光後は、露光後加熱（ポストエクスポージャーバーク：PEB）工程が行われても良い。露光後加熱工程としては、任意の公知の方法、条件を適用することが可能である。露光後加熱（PEB）は、通常ホットプレートを用い、70℃～140℃、15秒～10分程度の条件が好適に採用される。ホットプレートのかわりにコンベクションオープンを用いても良い。この場合は通常ホットプレートを使用した場合より長い時間が必要とされる。

【0032】

現像工程は、ネガ型感光性樹脂組成物の層を有する基体を現像液と接触させることにより行われる。現像液としては、任意の公知の現像液を好適な濃度で使用する事が可能である。使用可能な現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第2級アミン類、トリエチルアミン、トリメチルアミン等の第3級アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩の水溶液よりなるアルカリ現像液が好適に使用される。好ましくは現像液は、TMAH水溶液であり、この場合の好ましい濃度は1重量%～10重量%、より好ましくは、2重量%～5重量%である。本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、一般的に、フォトレジストの現像に使用されるTMAHで現像可能であるという点で有利である。また、現像液には必要に応じて、アルコール、界面活性剤等を添加して使用することも可能である。なお、ネガ型感光性樹脂組成物、現像液は使用に際しダストを除去するため、ミクロフィルターでろ過して使用されるのが好ましい。

【0033】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、WL-CSP製造、超LSIの製造のみならず、一般のIC製造用、さらにはマスクの製造、平版、凹版、凸版等の印刷

版の作成、プリント配線板製造用のフォトレジスト、ソルダーレジスト、液晶表示素子用のカラーフィルター、レリーフ像や画像複製などの画像形成、光硬化性インク、塗料、接着剤等に利用できる。特に、WL-CSP製造用、半導体回路作成用として有用である。

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、かかる実施例は例示のために記載され、本発明の範囲を何ら制限するものではない。

【0034】

【実施例】

本実施例および比較例においては、以下に記載される1～5の工程に従って樹脂パターンの形成を行った。

工程1：シリコンウエハー上に、実施例または比較例のネガ型感光性樹脂組成物をスピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が $11\mu\text{m}$ の厚さとなるように塗布した。

工程2：ネガ型感光性樹脂組成物が塗布された基体をコンベクションオーブンで 90°C 、30分間加熱した。

工程3：基体をクロムによるパターンが印刷された石英マスクでマスクし、放射線として、高圧水銀ランプによる紫外線（i線、g線、h線を含む）を用い、照射量i線にて 1000mJ で露光を行った。

工程4：露光後の基体をコンベクションオーブンで 70°C 、30分間露光後ベークした。

工程5：基体を2.38重量% TMAH水溶液中に、 23°C で2.5分間浸漬することにより現像を行い、樹脂パターンが形成されているか否かを目視により確認した。

【0035】

実施例1～6

実施例1～6として、表1に示される組成のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、上記工程1～5に従って、樹脂パターン形成の評価を行った。結果は表1に示される。

【0036】

比較例 1 ～ 9

比較例 1 ～ 9 として、表 2 に示される組成のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、上記工程 1 ～ 5 に従って、樹脂パターン形成の評価を行った。結果は表 2 に示される。

なお、表 1 および表 2 における「TMAH 現像性」の各記号は、以下の状態を示す。

「○」＝感光性樹脂組成物層が完全に現像された。

「△」＝感光性樹脂組成物層の表層のみが現像され、残膜が存在した。

「×」＝全く現像されなかった。

【0037】

また、表中に示される各成分は以下の通りである。

ポリパラビニルフェノール（丸善石油化学株式会社製、マルカリンカー M S 4 P）

ノボラック樹脂 1（重量平均分子量 30000）

ノボラック樹脂 2（重量平均分子量 4000）

フェノールビフェニレン樹脂（軟化点 79℃；OH 当量 207 g/eq）

：（明和化成株式会社製 フェノール樹脂 MEH-7851M）

エポキシ樹脂：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン株式会社製、エピコート 828）

架橋剤：ヘキサメトキシメチル化メラミン（三井サイテック株式会社製）

光酸発生剤：トリアリルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート

増感剤：2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン

シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウケミカル・シリコン株式会社製）

PMA：1-メトキシ-2-プロピルアセテート

【0038】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
成分 (重量 g)						
ポリパラビニルフェノール	24	21	18	15	12	6
フェノール-ビフェニレン樹脂	-	3	6	9	12	18
エポキシ樹脂	27	26	25	23	22	19
架橋剤	4	4	4	4	3	3
光酸発生剤	4	4	4	4	4	4
増感剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
シランカップリング剤	1	1	1	1	1	1
PMA	39	39	39	39	39	39
TMAH 現像性	Δ	○	○	○	Δ	Δ

【0039】

【表 2】

表2

成分 (重量 g)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
ノボラック樹脂1 重量平均分子量30000	24	18	12	6	-	-	-	-	-
ノボラック樹脂2 重量平均分子量4000	-	-	-	-	-	24	18	12	6
フェノール-ビフェニレン樹脂	-	6	12	18	24	-	6	12	18
エポキシ樹脂	27	25	22	19	16	27	25	22	19
架橋剤	4	4	3	3	2	4	4	3	3
光酸発生剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4
増感剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
シランカップリング剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PMA	39	39	39	39	39	39	39	39	39
TMAH 現像性	x	x	x	x	x	x	x	Δ	Δ

【0040】

ノボラック樹脂 1 または 2 を使用し、フェノールービフェニレン樹脂を使用しない比較例 1 および 6 においては、当該条件下、TMAH 水溶液により全く現像されなかった。これに対して、ポリパラビニルフェノールを使用する実施例 1 においては、表層のみの現像が認められ、このことから、当該条件下 TMAH 水溶液を現像液として使用する場合または TMAH 現像液と同様の現像性能を有する現像液を使用する場合には、エポキシ含有物質を含むネガ型感光性樹脂組成物におけるベースレジンとしては、ポリパラビニルフェノールが優れていることが明らかとなった。

また、フェノールービフェニレン樹脂を含まない実施例 1 では表層のみの現像であり、また、比較例 5 の結果から明らかなように、フェノールービフェニレン樹脂を含み、ポリパラビニルフェノールを含まない場合には、TMAH による現像が認められなかった。さらに、フェノールービフェニレン樹脂を含んでいても、共存する樹脂がノボラック樹脂である場合には、比較例 8 および 9 におけるように、使用されるノボラック樹脂の分子量を小さくし、さらに使用量を低減した場合に限って、表層のみの現像が認められるのみであり、それ以外の場合（比較例 2～4、および 7）においては、全く現像されなかった。

これに対して、ポリパラビニルフェノールとフェノールービフェニレン樹脂とを含む場合には、実施例 2～4 の結果から明らかなように、完全な現像が認められた。このことから、エポキシ含有物質を含むネガ型感光性樹脂組成物においては、ポリパラビニルフェノールとフェノールービフェニレン樹脂とを含む場合に、TMAH による現像にさらに適することが明らかとなった。ただし、実施例 5 および 6 の結果から明らかなように、組成物中のフェノールービフェニレン樹脂の含有量は、ポリパラビニルフェノールの含有量よりも少ない方が、TMAH 現像性という点で良好であった。

【0041】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明は、エポキシ含有物質を含むネガ型感光性樹脂組成物において、ベースレジンとしてポリパラビニルフェノールを使用すること

により、ベースレジンとしてノボラック樹脂を使用した場合と比較して、良好な TMAH 現像性を有するという有利な効果を有する。さらに、本発明は、エポキシ含有物質を含むネガ型感光性樹脂組成物において、ベースレジンとしてポリパラビニルフェノールとフェノールービフェニレン樹脂を使用することにより、さらに良好な TMAH 現像性を有するという有利な効果を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エポキシ含有物質を含むネガ型感光性樹脂組成物。

【解決手段】 エポキシ含有物質およびポリパラビニルフェノールを含むネガ型感光性樹脂組成物。該ネガ型感光性樹脂組成物は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する良好な現像性を有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 2 6 6 6
受付番号	5 0 3 0 0 1 5 0 5 0 2
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 1 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月30日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 2 6 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 6 1 5 6 6 6 8]

1. 変更年月日 1 9 9 8 年 2 月 6 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 アメリカ合衆国 0 1 7 5 2 マサチューセッツ州マルボロ フォ
レスト・ストリート 4 5 5

氏 名 シップレーカンパニー エル エル シー